

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097496 A1

(51) 国際特許分類: B32B 27/18, 27/16, 27/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005483

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-098059 2004 年 3 月 30 日 (30.03.2004) JP
特願2004-156041 2004 年 5 月 26 日 (26.05.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社きもと (KIMOTO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 1 9 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 北原 慶一 (KITA-HARA, Keiichi) [JP/JP]; 〒3650054 埼玉県鴻巣市大間 2-1 1-6 6-2 0 1 Saitama (JP). 齋藤 正登 (SAITO, Masato) [JP/JP]; 〒3300834 埼玉県さいたま市大宮区天沼町 2-7 4 3-2 B 1 0 1 Saitama (JP). 小山 益生 (KOYAMA, Masuo) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 2 7 9-3-6 1 2 Saitama (JP). 木村 剛久 (KIMURA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒3380823 埼玉県さいたま市桜区栄和 3-1 7-1-8 0 7 Saitama (JP).

(74) 代理人: 多田 公子, 外 (TADA, Kimiko et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 6 番 1 5 号 グローリアビル 9 F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACE PROTECTIVE SHEET

(54) 発明の名称: 表面保護シート

(57) Abstract: Disclosed is a surface protective sheet with less tinge of yellow which is excellent in ultraviolet protection. Specifically disclosed is a surface protective sheet having an ultraviolet protective layer on at least one side of a plastic film. The ultraviolet protective layer is composed of an ultraviolet absorbent, an ionizing radiation curable resin composition and spherical particles having an average particle size of 1-20 μ m, and the spherical particles are contained in the ultraviolet protective layer in an amount of 0.4-3 weight%. Preferably, the ultraviolet protective layer further contains 0.01-1 weight% of organopolysiloxane.

(57) 要約: 【課題】 紫外線防止性に優れ、かつ黄色味が少ない表面保護シートを提供する。 【解決手段】 本発明の表面保護シートは、プラスチックフィルムの少なくとも一方の面に紫外線防止層を有するものであって、紫外線防止層は、紫外線吸収剤、電離放射線硬化型樹脂組成物および平均粒子径が 1 μ m ~ 20 μ m の球形微粒子から形成されてなり、微粒子は紫外線防止層において 0.4 重量% ~ 3 重量% 含有される。好ましくは、紫外線防止層は、オルガノポリシロキサンを 0.01 重量% ~ 1 重量% 含有する。

WO 2005/097496 A1

明 細 書

表面保護シート

技術分野

- [0001] 本発明は、案内板、広告、看板、標識、ポスター、表札、銘板等の表示物の表面を保護するのに好適な表面保護シートに関する。

背景技術

- [0002] 従来、案内板、広告、看板、標識等の表示物の表面を保護するために表面保護シートが利用されている。このような表面保護シートとしては、その表面に傷がつきにくいという性能(以下、「ハードコート性」という)や、表示物の表示内容である画像等が紫外線等の影響で変色したり退色したりしないという性能(以下、「紫外線防止性」という)が求められている。
- [0003] このような要求を満たすものとして、プラスチックフィルムの表面に紫外線硬化型樹脂と紫外線吸収剤とが含有されてなる紫外線防止層を有する表面保護シートが提案されている(特許文献1参照)。
- [0004] このような表面保護シートは表面にある程度のハードコート性と紫外線防止性を有しているため、上記表示物の表面の傷や画像等の退色を防ぐという点では十分なものであるが、画像や地肌が白いものや色の薄いものの場合、紫外線吸収剤に起因して色味が変わってしまうという問題が生じている。特に、電子ペーパーのように、含有成分の光による活性化を防止するために所定の波長域の光を高精度に吸収すべき表示物の表面保護シートとして使用する場合には、紫外線防止層中の紫外線吸収剤の含有量は多めとなり、黄色味が増してしまい色味が著しく変わってしまうという問題が生じている。
- [0005] 特許文献1:特開2003-11281号公報(請求項1)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] そこで、本発明は、紫外線防止性に優れ、かつ黄色味が少ない表面保護シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の表面保護シートは、プラスチックフィルム of の少なくとも一方の面に紫外線防止層を有する表面保護シートであって、前記紫外線防止層は、少なくとも、電離放射線硬化型樹脂組成物、紫外線吸収剤、および平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ の球形微粒子から形成されてなり、前記微粒子は紫外線防止層において0.4重量%～3重量%含有されることを特徴とするものである。
- [0008] また好ましくは、前記紫外線防止層は、オルガノポリシロキサンを0.01重量%～1重量%含有することを特徴とするものである。
- [0009] また好ましくは、前記紫外線防止層の厚みは、前記微粒子の平均粒子径に対し20%～80%であることを特徴とするものである。
- [0010] なお、本発明でいう平均粒子径とは、コールターカウンター法により測定し算出した値である。
- [0011] また、紫外線防止層の厚みとは、微粒子により凸部を形成していない樹脂部分の厚みをいう。

発明の効果

- [0012] 本発明の表面保護シートは、紫外線防止性に優れかつ黄色味が少ないため、表示物等の表面の絵や文字、画像の退色を防ぎ、特に画像や地肌が白いものや色の薄いものの場合にも色味を変えることなく保護することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明の表面保護シートは、プラスチックフィルム of の少なくとも一方の面に電離放射線硬化型樹脂組成物、紫外線吸収剤、および特定形状の微粒子を特定量含有してなる紫外線防止層を有するものである。以下、各構成要素の実施の形態について説明する。
- [0014] プラスチックフィルムとしては、特に限定されないが、透明性が高く、 $L^*a^*b^*$ 表示系における b^* 値(以下、単に「 b^* 値」という)が低いもの、具体的には b^* 値が3.0以下、さらには1.5以下のものが好ましい。このようなプラスチックフィルムとして、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、トリアセチルセルロース、ア

クリル、ポリ塩化ビニル、ノルボルネン化合物等があげられる。特に二軸延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルムが機械的強度、寸法安定性に優れているために好適に使用される。プラスチックフィルムは、少なくとも紫外線防止層が形成される面にプラズマ処理、コロナ放電処理、遠紫外線照射処理、下引き易接着層の形成等の易接着処理が施されたものを用いることが好ましい。また、より紫外線防止性を向上させたり、持続性を得るために紫外線吸収剤の練り込まれたプラスチックフィルムを用いてもよい。

- [0015] なお、 $L^*a^*b^*$ 表示色系とは、国際照明委員会(CIE)において1976年に定められた表色の方法をいい、本発明における b^* 値とはJIS K5600-4-4:1999、JIS K5600-4-5:1999、JIS K5600-4-6:1999に基づき測定し算出した値をいう。
- [0016] プラスチックフィルムの厚みは、特に限定されないが、取扱性や機械的強度等を考慮すると、 $10\mu\text{m}$ 〜 $500\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\mu\text{m}$ 〜 $300\mu\text{m}$ 程度である。
- [0017] 次に、紫外線防止層を構成する電離放射線硬化型樹脂組成物について説明する。電離放射線硬化型樹脂組成物は、紫外線吸収剤、および微粒子を保持するためのバインダー成分として用いられる。電離放射線硬化型樹脂組成物を用いることにより、紫外線防止層の表面の傷つきを防止することができる。電離放射線硬化型樹脂組成物としては、電離放射線(紫外線または電子線)の照射によって架橋硬化することができる光重合性プレポリマーを用いることができる。光重合性プレポリマーとしては、1分子中に2個以上のアクリロイル基を有し、架橋硬化することにより3次元網目構造となるアクリル系プレポリマーが特に好ましく使用される。このアクリル系プレポリマーとしては、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート、ポリフルオロアルキルアクリレート、シリコンアクリレート等が使用できる。さらにこれらのアクリル系プレポリマーは単独でも使用可能であるが、架橋硬化性の向上や、硬化収縮の調整等、種々の性能を付与するために、光重合性モノマーを加えることが好ましい。
- [0018] 光重合性モノマーとしては、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート等の単官能アクリルモノマー、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ

アクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート等の2官能アクリルモノマー、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチルプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の多官能アクリルモノマー等の1種若しくは2種以上が使用される。

- [0019] 紫外線防止層には、上述した光重合性プレポリマー及び光重合性モノマーの他、紫外線照射によって硬化させる場合には、光重合開始剤や光重合促進剤等の添加剤を用いることが好ましい。
- [0020] 光重合開始剤としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾイン、ベンジルメチルケタール、ベンゾイルベンゾエート、 α -アシルオキシムエステル、チオキサンソン類等があげられ、後述する紫外線吸収剤の吸収波長域のピークと20nm以上異なる位置に吸収波長域のピークを有する光重合開始剤を用いることが好ましい。これにより紫外線防止層の硬化を十分なものとすることができ、優れたハードコート性を付与することができる。
- [0021] また、光重合促進剤は、硬化時の空気による重合障害を軽減させ硬化速度を速めることができるものであり、例えば、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどがあげられる。
- [0022] また、本発明の機能を損なわない範囲であれば、バインダー成分として上記電離放射線硬化型樹脂組成物の他、熱可塑性樹脂、熱硬化型樹脂等の他の樹脂を添加してもよい。
- [0023] 次に、紫外線防止層を構成する紫外線吸収剤について説明する。紫外線吸収剤は、表示物の表示内容である画像等が紫外線等の影響で変色したり退色したりするのを防止するために用いる。紫外線吸収剤としては、従来公知の紫外線吸収剤、例えばサリチル酸系化合物、シアノアクリレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等があげられる。これらの中で、前述した電離放射線硬化型樹脂との相溶性、屋外等で使用する際の耐候性等の観点から、ベンゾフェノン系化合物及び／又はベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。さらに本発明においては、紫外線防止層の黄色味を抑えるという観点から、高分子量タイプの紫外線吸収

剤である紫外線吸収性樹脂よりも、低分子量タイプ、具体的には式量が200〜400程度の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。一般に低分子量タイプの紫外線吸収剤は、高分子量タイプの紫外線吸収剤よりも比較的少ない含有量で優れた紫外線防止性を付与することができるため、黄色味を抑えるのみならず、紫外線防止層を形成する際の硬化を阻害することなくハードコート性が低下するのを防止できる。

[0024] ベンゾフェノン系化合物としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホンベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロルベンゾフェノン、ビス-(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等があげられる。

[0025] また、ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸ブチルエステルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5, 6-ジクロルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-アミノフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシベンゾトリアゾール、2-(2'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ステアリルオキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-カルボン酸フェニル)ベンゾトリアゾールエチルエステル、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)

ル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-シクロヘキシルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4', 5'-ジメチルフェニル)-5-カルボン酸ベンゾトリアゾールブチルエステル、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4', 5'-ジクロルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)-5-エチルスルホンベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メトキシフェニル)-5-メチルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸エステルベンゾトリアゾール、2-(2'-アセトキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等があげられる。

[0026] さらに、これらベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物の数量体、重合体もあげられ、このようなベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物の1種または2種以上を適宜混合して用いることにより、十分な紫外線防止性を付与することができる。

[0027] 紫外線吸収剤の含有量は、用いる紫外線吸収剤の種類や紫外線防止層の厚み等によって異なってくるので一概にいえませんが、バインダー成分100重量部に対して、1重量部〜20重量部、さらには5重量部〜15重量部とすることが好ましい。紫外線吸収剤の含有量をバインダー成分100重量部に対して1重量部以上とすることにより、十分な紫外線防止性を付与することができる。また20重量部以下とすることにより、紫外線吸収剤に起因して黄色味が増すのを抑制することができ、上述の電離放射線硬化型樹脂組成物と十分に相溶させることができ、また紫外線防止層とした際にハードコート性が低下するのを防止することができる。すなわち、紫外線吸収剤を20重量部を超えて含有させても、それ以上の紫外線防止性の向上は見られず、紫外線防止層とした際に黄色味は増すこととなる上、表面硬度等の被膜の物性の低下を招くこととなる。

[0028] 次に、微粒子について説明する。微粒子は、紫外線吸収剤によって黄色味をおびてしまった紫外線防止層の黄色味を軽減するために用いられる。微粒子の種類とし

ては、特に限定されず、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、シリカ、カオリン、クレー、タルク等の無機微粒子や、アクリル樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、ポリウレタン樹脂粒子、ポリエチレン樹脂粒子、ベンゾグアニミン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等の樹脂微粒子が使用できる。

[0029] このような微粒子は、無機微粒子、樹脂微粒子を問わず球形の微粒子を用い、微粒子の平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ — $20\mu\text{m}$ とし、好ましくは $2\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ とする。このような特定の微粒子を用いることにより紫外線防止層の黄色味を抑制することができる理由は、必ずしも明らかではないが、球形の微粒子を用いることにより表面保護シートに必要な透明性を阻害しない程度の比較的少ない含有量で、他の形状(例えば不定形)の微粒子に比べ高い外部ヘーズを与えることができ、光の拡散により黄色味を目立たなくさせる効果を与えるものと考えられる。また、微粒子の平均粒子径を、 $1\mu\text{m}$ 以上とすることにより、紫外線防止層の表面において微粒子による凸部を適度な形状に形成することができ、これによる外部ヘーズの作用によって、黄色味が軽減されているものと考えられる。また、微粒子の平均粒子径を、 $20\mu\text{m}$ 以下とすることにより、外部ヘーズが大きくなりすぎるのを抑制して透明性を維持することができると共に、紫外線防止層から微粒子が脱落するのを防止することができる。また微粒子の脱落防止のために、紫外線防止層の厚みを必要以上に厚くすることを避けることができる。

[0030] また、微粒子の含有量は、紫外線防止層において0.4重量%—3重量%とし、好ましくは0.7重量%—1.5重量%とする。微粒子の含有量を0.4重量%以上とすることにより、紫外線防止剤によって黄色味をおびた紫外線防止層の黄色味を軽減することができる。3重量%以下としたのは、それ以上添加しても黄色味の抑制効果は変わらず、透明性の低下を招くのみという理由からである。

[0031] また、以上のような紫外線防止層には、オルガノポリシロキサンを0.01重量%—1重量%含有させることが好ましい。オルガノポリシロキサンを0.01重量%以上含有させることにより、紫外線防止層の表面の微小な凹凸ムラの発生を防止することができるため、さらに黄色味を抑制することができる。また、オルガノポリシロキサンの含有量を1重量%以下としたのは、それ以上添加しても黄色味の抑制効果は変わらず、紫

外線防止層の表面硬度の低下を招くのみという理由からである。

- [0032] また、外線防止層の厚みは、微粒子の大きさや、外線吸収剤の含有量等によって異なるので一概にいえませんが、黄色味を軽減するという観点から、平均粒子径に対して20%～80%、好ましくは40%～70%の厚みとすることが好ましい。平均粒子径に対して20%以上とすることにより、微粒子が外線防止層から脱落するのを防ぐことができ、また外線防止性および最低限必要な表面硬度を得ることができる。また、平均粒子径に対して80%以下とすることにより、外線防止層の表面に微粒子による凸部を適度な形状に形成することができ、これによる外部ヘーズの作用によって、黄色味を軽減することができる。
- [0033] 具体的には、外線防止層の厚みは、1 μm ～15 μm 程度、さらには、3 μm ～10 μm 程度とすることが好ましい。外線防止層の厚みを1 μm 以上とすることにより微粒子が外線防止層から脱落するのを防ぐと共に、十分なハードコート性と必要な外線防止性を付与することができ、15 μm 以下とすることにより、外線防止層の表面に微粒子による凸部を形成すると共に、硬化収縮によるカールの発生を防止し、また硬化不足によるハードコート性の低下を防止することができる。
- [0034] 外線防止層は、本発明の機能を損なわない範囲であれば、滑剤、他の微粒子、蛍光増白剤、顔料、染料、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、防カビ剤、酸化防止剤、可塑剤、レベリング剤、流動調整剤、消泡剤、分散剤、架橋剤等の種々の添加剤を含ませることができる。
- [0035] 以上のような本発明の表面保護シートは、上述した外線吸収剤、微粒子、電離放射線硬化型樹脂組成物、および必要に応じて加えた他の樹脂、他の添加剤、希釈溶媒などを混合して調整し、従来公知のコーティング方法、例えば、バーコーター、ダイコーター、ブレードコーター、スピンコーター、ロールコーター、グラビアコーター、フローコーター、スプレー、スクリーン印刷などによって、上述したプラスチックフィルム of の少なくとも一方の面に塗布した後、必要に応じて乾燥させ、電離放射線の照射によって硬化させることにより外線防止層を形成して、得ることができる。
- [0036] また、電離放射線を照射する方法としては、超高压水銀灯、高压水銀灯、低压水銀灯、カーボンアーク、メタルハライドランプなどから発せられる100nm～400nm、

好ましくは200nm～400nmの波長領域の紫外線を照射する、又は走査型やカーテン型の電子線加速器から発せられる100nm以下の波長領域の電子線を照射することにより行うことができる。

- [0037] 以上、本発明の表面保護シートによれば、紫外線防止性に優れ、かつ黄色味が少ないものであるため、表示物等の表面の絵や文字、画像の退色を防ぎ、特に画像や地肌が白いものや色の薄いものの場合にも色味を変えることなく保護することができる。

実施例

- [0038] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。なお、本実施例において「部」、「%」は、特に示さない限り重量基準である。

[0039] [実施例1]

透明プラスチックフィルムとして b^* 値が1.0の厚み188 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の面に、下記処方の紫外線防止層用塗布液を塗布、乾燥し、高圧水銀灯で紫外線を照射して厚み4 μm の紫外線防止層を形成し、実施例1の表面保護シートを作製した。

[0040] <実施例1の紫外線防止層用塗布液の処方>

・電離放射線硬化型樹脂組成物(固形分100%) 15部

(ダイヤビームUR6530:三菱レイヨン社)

・紫外線吸収剤(式量315.8) 1.2部

<2-(2'-ヒドロキシ-3'- α -ブチル-5'-
-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール>

(KEMISORB72:ケミプロ化成社)

・紫外線吸収剤(式量323.4) 0.9部

<2-(2'-ヒドロキシ-5'- α -
-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール>

(KEMISORB79:ケミプロ化成社)

・球形微粒子(シリカ)(平均粒子径6 μm) 0.15部

(ハイプレシカTS-N3N:宇部日東化成社)

- ・オルガノポリシロキサン(固形分100%) 0.1部
(BYK307:ビックケミー・ジャパン社)
- ・光重合開始剤 1.0部
(ダロキュア1700:チバスペシヤリティケミカルズ社)
- ・光重合開始剤 0.5部
(イルガキュア651:チバスペシヤリティケミカルズ社)
- ・酢酸エチル 25部
- ・酢酸ブチル 35部
- ・シクロヘキサノン 10部

[0041] [実施例2]

実施例1の紫外線防止層用塗布液を、下記処方の紫外線防止層用塗布液に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の表面保護シートを作製した。

[0042] <実施例2の紫外線防止層用塗布液の処方>

- ・電離放射線硬化型樹脂組成物(固形分100%) 15部
(ダイヤビームUR6530:三菱レイヨン社)
- ・紫外線吸収剤(式量315.8) 1.2部
<2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-
-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール>
(KEMISORB72:ケミプロ化成社)
- ・紫外線吸収剤(式量323.4) 0.9部
<2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-
-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール>
(KEMISORB79:ケミプロ化成社)
- ・球形微粒子(架橋アクリル樹脂) 0.25部
(平均粒子径5 μ m)(MB20X-5:積水化成品工業社)
- ・オルガノポリシロキサン(固形分100%) 0.1部
(BYK307:ビックケミー・ジャパン社)
- ・光重合開始剤 1.0部

(ダロキュア1700:チバスペシヤリティケミカルズ社)

・光重合開始剤 0.5部

(イルガキュア651:チバスペシヤリティケミカルズ社)

・メチルエチルケトン 30部

・酢酸エチル 35部

・シクロヘキサノン 5部

[0043] [実施例3]

実施例1の紫外線防止層用塗布液で、オルガノポリシロキサンを添加せず、電離放射線硬化型樹脂組成物の添加量を15.1部に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例3の表面保護シートを作製した。

[0044] [実施例4]

実施例1の紫外線防止層用塗布液の球形微粒子を、平均粒子径4.5 μm の球形微粒子(シリカ)(サイロスフェアC-1504:富士シリシア化学社)に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例4の表面保護シートを作製した。

[0045] [比較例1]

実施例3の紫外線防止層用塗布液で、球形微粒子を添加しなかった以外は、実施例3と同様にして、比較例1の表面保護シートを作製した。

[0046] [比較例2]

実施例3の紫外線防止層用塗布液の球形微粒子を、平均粒子径5.7 μm の不定形微粒子(シリカ)(サイリシア256:富士シリシア化学社)に変更した以外は、実施例3と同様にして、比較例2の表面保護シートを作製した。

[0047] [比較例3]

実施例3の紫外線防止層用塗布液の球形微粒子を、平均粒子径0.5 μm の球形微粒子(シリカ)(アドマファインSO-E2:アドマテックス社)に変更した以外は、実施例3と同様にして、比較例3の表面保護シートを作製した。

[0048] 実施例1〜4、および比較例1〜3で得られた表面保護シートについて、黄色味、透明性、紫外線防止性について評価した。評価結果を表1に示す。

[0049] (1)黄色味の評価

実施例1〜4、および比較例1〜3で得られた表面保護シートを、JIS K5600-4-4:1999、JIS K5600-4-5:1999、JIS K5600-4-6:1999に基づき測色色差計(ZE2000:日本電色社)を用いて、 b^* 値を測定した。

[0050] (2) 透明性の評価

実施例1〜4、および比較例1〜3で得られた表面保護シートを、JIS K7136:2000に基づきヘーズメーター(NDH2000:日本電色社)を用いて、ヘーズを測定した。なお、測定は紫外線防止層を有する面から光を入射させた。

[0051] (3) 紫外線防止性の評価

(イ) 波長380nmの光線透過率

実施例1〜4、および比較例1〜3で得られた表面保護シートを、分光光度計(UV-3101PC:島津製作所社)を用いて、波長380nmの光線透過率を測定した。

[0052] (ロ) 画像の耐光性

プラスチックシート的一方の表面に紫外線硬化型インキ(FDOR:成東インキ社)を用いて画像を印刷した表示板を用意し、実施例1〜4、および比較例1〜3で得られた表面保護シートの紫外線防止層を有していない方の面と、その表示板の印刷面とを接着剤を介して貼り合わせた。そして、200時間の照射が屋外における紫外線照射量1年分に相当する促進能を有する耐光性促進試験機(紫外線フェードメーターFAL-5:スガ試験機社)を用いて、表面保護シート側から、300時間の紫外線照射を行った後、表示板の印刷画像の変色・退色について目視評価し、殆ど変色・退色しなかったものを「○」とした。

[0053] [表1]

	黄色味	透明性	紫外線防止性	
	b*値	ヘーズ	380nmの 光線透過率	画像の耐光性
実施例1	1.60	8.8%	15%	○
実施例2	1.63	8.4%	15%	○
実施例3	1.65	8.6%	15%	○
実施例4	1.66	6.1%	15%	○
比較例1	1.77	1.5%	15%	○
比較例2	1.68	8.0%	15%	○
比較例3	1.69	5.3%	15%	○

[0054] 表1から明らかなように、実施例1〜4の表面保護シートは、紫外線防止層が紫外線吸収剤、電離放射線硬化型樹脂組成物および平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 〜 $20\mu\text{m}$ の球形微粒子から形成され、且つ微粒子を0.4重量%〜3重量%含有するものとしたため、微粒子を含有していない比較例1の表面保護シートと比較すると、黄色味の少ない表面保護シートとすることができた。

[0055] 特に実施例1〜3の表面保護シートは、紫外線防止層の厚みを球形微粒子の平均粒子径に対し、それぞれ67%、80%、67%としたため、より一層黄色味を抑えることができた。

[0056] さらに実施例1、2の表面保護シートは、紫外線防止層にオルガノポリシロキサンを0.55重量%含有させたため、最も良好に黄色味を抑えることができた。

[0057] 一方、比較例2の表面保護シートは、紫外線防止層における微粒子の平均粒子径、および紫外線防止層の厚みを実施例3とほぼ同様としたにもかかわらず、微粒子を不定形としたため、球形微粒子とした実施例の表面保護シートと比べると、黄色味を抑えることができなかった。

[0058] また、比較例3の表面保護シートは、紫外線防止層の厚みが $4\mu\text{m}$ で球形微粒子の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満であったため、微粒子は紫外線防止層の表面に凸部を

形成することができず、実施例の表面保護シートと比べると、黄色味を抑えることができなかった。

請求の範囲

- [1] プラスチックフィルムの少なくとも一方の面に紫外線防止層を有する表面保護シートであって、前記紫外線防止層は、少なくとも、電離放射線硬化型樹脂組成物、紫外線吸収剤、および平均粒子径が $1\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ の球形微粒子から形成されてなり、前記微粒子は紫外線防止層において0.4重量%～3重量%含有されることを特徴とする表面保護シート。
- [2] 前記紫外線防止層は、オルガノポリシロキサンを0.01重量%～1重量%含有することを特徴とする請求項1記載の表面保護シート。
- [3] 前記紫外線防止層の厚みは、前記微粒子の平均粒子径に対し20%～80%であることを特徴とする請求項1または2記載の表面保護シート。
- [4] 前記紫外線吸収剤は、式量が200～400の紫外線吸収剤であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか1項に記載の表面保護シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B32B27/18, 27/16, 27/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ B32B27/18, 27/16, 27/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-216598 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 10-44611 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 February, 1998 (17.02.98), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 11-138718 A (Dainippon Printing Co., Ltd.). 25 May, 1999 (25.05.99), Full text (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 July, 2005 (27.07.05)

Date of mailing of the international search report
16 August, 2005 (16.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005483

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-207876 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Full text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B27/18, 27/16, 27/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B27/18, 27/16, 27/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-216598 A (大日本印刷株式会社) 1996.08.27, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-44611 A (大日本印刷株式会社) 1998.02.17, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 11-138718 A (大日本印刷株式会社) 1999.05.25, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 11-207876 A (大日本印刷株式会社) 1999.08.03, 全文 (ファミリーなし)	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.07.2005

国際調査報告の発送日

16.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治

4S

7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3474